

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-124419

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月24日

F 01 N 3/02  
B 01 D 39/20  
C 22 C 19/05  
F 01 N 3/02

3 0 1 Z 7910-3G  
A 7059-4D  
Z 8928-4K  
3 0 1 D 7910-3G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 デーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア

⑯ 特 願 平2-244966

⑰ 出 願 平2(1990)9月13日

⑱ 発 明 者 石 井 正 之 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 本 多 正 明 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 発 明 者 山 内 一 寿 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉑ 発 明 者 小 松 啓 七 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉒ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉓ 代 理 人 弁理士 鎌田 文二 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア

## 2. 特許請求の範囲

(1) ニッケル-クロム合金又はニッケル-クロム-鉄合金の骨格からなる連通気孔を持つ三次元網状構造多孔体からなるディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア。

(2) 上記連通気孔の平均孔径が0.1~0.5 $\mu$ mである請求項(1)記載のディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア。

(3) 請求項(1)記載の合金に、アルミニウムを1~6重量%添加したことを特徴とするディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア。

(4) イットリウム、セリウム等の希土類元素を骨格表面から100 $\mu$ m内のところに0.005~0.1重量%となるように分布させた拡散層をもつことを特徴とする請求項(1)~(3)のいずれかに記載のディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア。

(5) 骨格表面に、ゾル-ゲル法により3~20 $\mu$ mの厚みで被覆された耐熱セラミックス層を有することを特徴とする請求項(1)又は(2)記載のディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア。

(6) 請求項(5)記載の耐熱セラミックス層がZrO<sub>2</sub>からなることを特徴とするディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディア。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はディーゼルエンジンから排気される微粒子を捕捉除去するために用いられるトラップメディアに関する。

〔従来の技術〕

自動車の排気ガスは大気汚染の大きな原因の一つで、排気ガスに含まれる有害成分を除去する技術は極めて重要である。

特に、ディーゼルエンジン車においては、主にNO<sub>x</sub>と、カーボンを主体とするすす状微粒子(バティキュレート)の除去が重要な課題である。

これらの有害成分を除去するために、過給を行

ったり燃料噴射系の改善や燃焼室形状の改善を行ったり、エンジン側の努力も行われているが、抜本的な決め手がなく、後処理による除去が不可欠である。

排気ガス有害成分中、微粒子は固体カーボンと、有機溶媒に溶解する可溶性有機物からなり、フィルタートラップによって捕捉除去する方法が最も実用的であると考えられている。

ところで、ディーゼルエンジン排気に含まれる微粒子を捕捉するためのフィルタートラップメディアとしては、使用される条件から次のような性能を満足する必要がある。第1には、必要とされる排気ガスの清浄度を満足させるだけの、微粒子に対する、捕集効率を持っていることが必要である。第2にはエンジン排気は、このトラップを通して排出されるわけだから、エンジンに過度な背圧をかけないためには、排気ガス流動時の通気圧力損失が小さい必要がある。初期圧力損失が小さいことはもちろん、微粒子がトラップされても圧力損失が上がりにくいことが要求される。すな

わち、第1および第2の要求を満足させるようフィルタートラップの形状や構造が設計されなければならない。

また、トラップメディアにある程度以上微粒子がトラップされると、トラップされた微粒子を除去再生して捕集能を回復してやる必要がある。再生方法としては、電熱またはバーナー加熱によって微粒子を燃焼除去する方法が最も有力な方法だと考えられている。したがって、第3の要求性能として、繰り返し行われるこの再生処理に対する耐久性が必要である。

現時点で、トラップメディアとしては、排気ガスに対する耐触性、耐熱性、捕集性能および再生に対する耐久性の面からコーディエライトセラミックスのハニカム状多孔体が、最も実用化に近い材料と言われている。しかしながら、コーディエライトセラミックスをフィルタートラップとして用いた場合、再生時には微粒子の燃焼によってトラップメディアに局所的な温度分布が生じやすく、熱応力によって亀裂を生じるのを防ぐためには、

再生条件のコントロールが極めて難しく未だ実用になっていないのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

そこで、この発明は、低圧力損失で、捕集効率も高く、再生時の熱応力にも耐え得るディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディアを提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記の課題を解決するために、この発明は、ニッケルクロム合金、ニッケルクロム鉄合金あるいはこれらの合金にアルミニウム、イットリウムあるいはセリウムのような希土類元素を微量添加した合金、あるいはこれらの合金にゾルゲル法により耐熱性セラミックス層を被覆した骨格からなる連通気孔を持つ三次元網状構造多孔体を、ディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディアとしたものである。

〔作用〕

上記の三次元網状構造多孔体は、第1図に示すように、連結する骨格とポケット状の空間からな

る多孔体であり、多孔率が高いために、ガス流動抵抗がきわめて小さい割に、一旦ポケット状の空間に捕捉された粒子は空間から脱離しにくい。ため、固形物の捕集性能が優れている。また、耐熱性にも優れている。

〔実施例〕

三次元網状構造多孔体を使ったフィルタートラップのフィルターとしての性能は、主に次の二つの要因で決まる。

一つは用いる三次元網状構造多孔体の空孔径であり、捕集特性を高くすることと、フィルタートラップにおける圧力損失を小さくすることのバランスから用いる三次元網状構造多孔体の空孔径が決まる。三次元網状構造多孔体の空孔径は、捕集効率の面から、米国および日本で提唱されている排気ガス規制値を満足させるためには、平均孔径 0.1～0.5mm である必要がある。平均孔径が 0.1mm 以下の場合には、捕集効率としては優れているが、通気抵抗が過大となる。平均孔径 0.5mm 以上では、初期もしくは、再生処理直後の捕

集効率が不十分で上述の規制値を満足することが難しい。

トラップに排気ガスを流した時の通気抵抗は、三次元網状構造多孔体の平均孔径だけでなく、その厚さも影響する。一般に、ディーゼルエンジンに対しては、トラップ部で $0.04\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力損失が生じると、エンジンに過大な背圧がかかり、エンジンの作動に悪影響を与えるため、トラップメディアは、孔径に応じて厚さを調整し、通気抵抗が $0.04\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下となるようにする必要がある。

二つめはフィルタートラップの構造的要因である。すなわちコンパクトで、より大きなフィルター面積を取ることがより良いフィルター特性を発揮させるだけでなく、再生のインターバルを長くさせる意味からも重要である。同時に、構造設計は、三次元網状構造多孔体に適したもので、且つエンジン排気管への取り付けに適したものでなければならない。このような観点から、三次元網状構造多孔体の構造としては、第2図乃至第7図に示すような例がある。

第6図及び第7図に示す例は、三次元網状構造多孔体1によって形成した径の異なる複数本の筒体7を、各筒体7間に所定の隙間をあけて同心上に重ね合わせてトラップホルダー2内に収容し、最も外側に位置する筒体7の一端の外周面とトラップホルダー2の内周面との間に形成される空間と、各筒体7間に形成される一端の隙間と、最も内側に位置する筒体7の端面開口がそれぞれ、ガス流入口3側とガス流入口4側において互い違いになるようにシール部材8によって閉塞したものであり、排気ガスは第7図に示すように各筒体7を通過する。

また、上記の各々の例において、ガス流出口4側の三次元網状構造多孔体1の孔径を、他の部分の孔径よりも小さくすることによって、捕集効率を向上させることができると共に、一旦捕捉された微粒子が排出されるいわゆるブローオフ現象を防ぐことができる。三次元網状構造多孔体の孔径を、ガス流出口4側部分のみ小さくすることは、例えば一旦小さな孔をあけておいてから塑性変形

第2図及び第3図に示す例は、トラップホルダー2内に収容されるブロック状の三次元網状構造多孔体1に、ガス流入口3側からガス流出口4側に向かってガス通路用の孔部6を形成したものである。上記孔部6は、ガス流出口4側からガス流入口3側に向かって形成するようにしてもよく、また、第4図及び第5図に示す例のように、ガス流入口3側からガス流出口4側に向かって形成された孔部6と、反対にガス流出口4側からガス流入口3側に向かって形成された孔部6'とが各々隣合うようにしてもよい。

このような構造にすると、三次元網状構造多孔体1を単純なブロック形状にした場合に比し、大きなフィルター面積を取れ、且つ実質フィルター厚みを薄く取れるため排気ガス通過時の圧力損失を小さくすることができる。また、第4図及び第5図に示す例のように、流入側からの孔部6と流出側からの孔部6'を可能な限り各々隣合うように配置することによって上記効果を最大限に生かすことができる。

によって孔径を広げることによって実現できる。

また、ディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディアとしては、従来、コーディエライトセラミックスが検討されてきたが、微粒子フィルタートラップとして使用される際の排気ガス入口の温度は、走行時の負荷条件にもよるが、通常の $40\sim 60\text{km}/\text{時}$ 走行時にはせいぜい $200\sim 300^\circ\text{C}$ の温度である。坂道の多いところの連続走行や急発進する場合には、 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ まで温度上昇する。規定量の微粒子の捕集を完了すると、背圧が大きくなりすぎないうちに微粒子を何等かの燃焼手段により除去する処理をおこなう。この際、 $700\sim 900^\circ\text{C}$ までの再生用ガスを導入する。一時期に $1,000^\circ\text{C}$ まで温度上昇する。燃焼は $5\sim 15$ 分で終了する。実際にディーゼルエンジン車にこのような微粒子フィルタートラップを搭載して走行させる場合、少なくとも5年以上のトラップ材の寿命が要求される。

耐熱材料として種々の材料が開発されているが本発明では、三次元網状構造多孔体としてNi基

合金（住友電工製：商品名 セルメット）を用いる。3次元網状構造多孔体はウレタンフォームに導電処理を施した後Niメッキにより、骨格を形成し、基材のウレタンフォームを燃焼除去した3次元に連通した構造として得られる。こうしたことから、基材の基本組成はNiである。純Niでは、700℃以上耐熱性は期待できず、また、排気ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>ガスによる腐食に長期耐えることができない。

しかしながら、Ni製の3次元網状構造多孔体基材は拡散浸透処理によってNiを合金化することが可能であり、クロム、鉄、アルミニウム、希土類元素（イットリウム、セリウム等）の各元素をNi中に拡散浸透処理した合金を作製することができる。これらの元素はそれぞれ適量量の合金化あるいは、微量の添加で耐熱性、耐食性の向上をはかることができる。ニッケルクロム合金、ニッケルクロム鉄合金を主体とした組合せがある。これらの合金に0.1%以下の微量のイットリウム金属元素あるいはセリウム金属元素等の希

土類元素を電子ビーム蒸着法あるいはスパッタリング法やイオンプラントレーション等のPVD（物理蒸着）法により表面層に含有させ、さらに、これらの元素を不活性雰囲気中あるいはH<sub>2</sub>還元雰囲気中で表面層から内部に拡散させ本発明の合金を得ることもできる。また、0.1%以下のイットリウム元素あるいはセリウム元素などの希土類元素はそれぞれの金属を全体重量の0.2%以上となるように拡散浸透剤中の原料粉末中に混合して1000℃以上の温度で拡散浸透処理することにより容易に得られる。

また、金属アルコキシドを利用したゾルゲル法によりZrO<sub>2</sub>セラミックス層を3次元網状構造多孔体の被覆に应用した結果、1000℃での耐熱性では何等問題はなく、信頼性の高い構造体を得た。

以上の合金および耐熱セラミックス層を被覆した構造体は、700℃以上において構造体としての強度を有しているとともに、高温酸化雰囲気での酸化が進行することは少なく、特に高温での耐

熱性・耐食性が要求される排気ガス中の微粒子トラップメディア材として十分優れた材料であることがランニングテストにより異常なきことを確認した。

#### 〔実験例1〕

6.4ℓ、6気筒の直噴式ディーゼルエンジンの排気系に第8図に示すようにトラップ装置及び再生ガス供給装置をとりつけた。トラップ装置は第6図及び第7図に示すようにトラップメディアとして平均孔径0.2mmの①ニッケルクロムアルミニウム合金あるいは②ニッケルクロム鉄アルミニウム合金の3次元網状構造多孔体（住友電工製、商品名セルメット、組成：①ニッケル5%、クロム40%、アルミニウム5%、②ニッケル68%、クロム15%、鉄13%、アルミニウム4%）を用い、円筒状に成形し、第6図に示すように排気ガスがガス流入口3側から導入され、3次元網状構造多孔体1を通過した後、ガス流出口4から排出されるように流路を形成したものをを用いた。

再生用ホットガス供給装置は軽油バーナーにより、600～900℃のガスが発生でき、排気ガスがトラップ装置からバイパスされると再生用ホットガスがトラップに供給できるようになっている。

第8図において、符号10はエンジン、5はトラップ装置、11は再生ガス供給装置、12は排気管、13は排気バイパスをそれぞれ示している。

この装置を用いて米国のヘビーデューティディーゼルエンジン用トランジェントモードにて繰り返し排気テストを行い、微粒子低減効果を測定した結果、トラップ無しで0.54g/HP・Hrだったのに対し、20サイクル後、0.02g/HP・Hrであった。捕集効率は83%以上と十分米国EPAの1994年規制値（0.1g/HP・Hr）を満足することがわかった。また、圧損値も繰り返しサイクル数20回まで0.04kg/cm<sup>2</sup>を保っていることがわかった。繰り返しサイクル数20回終了後、エンジン排気をトラップ装置からバイパスさせ、トラップ装置には、再生用ホット

ガス供給装置から平均温度700℃以上の加熱空気を2 ml/minの流量で約15分送り込み、トラップされた微粒子を燃焼させることによって再生した。再生後のトラップメディアは溶解、亀裂や極端な酸化や腐食は観察されなかった。この後、再度排気回路を切り替えて、排気テストをおこなった。繰り返しサイクル数20回行った後、再度排気回路を再生ホットガス供給回路に切り替え、上述の再生を実施した。

以上のテストを繰り返し、100回の再生を行った。100回の排気トラップ、再生の繰り返しに対して、本発明のトラップメディアは捕集効率の低下もなく、溶解、亀裂など外的損傷はみられず、機械的特性劣化はみられなかった。

実施例では、2種の合金組成を持つセルメットについて示したが、必ずしもこの組成に限定されるものではなく、次の範囲の合金でも同等の効果がみられた。

材料	組成(重量%)			
	Ni	Cr	Fe	Al
Ni-Cr-Al	bal.	30~55	—	1~6
Ni-Cr-Fe-Al	bal.	15~30	10~30	1~6

100回位の再生では外観上、Alの添加はしなくても耐熱性に大きな差はみられないが、数%の添加で安定な $Al_2O_3$ 、酸化膜が形成されるため、添加しないものに比べて酸化量が数分の1になり、寿命がながくなるので、望ましくは添加した方がよい。Alの添加はCr、Feと同様に拡散浸透処理により容易に得られる。過剰の添加は硬い金属間化合物を形成し、また、加工性が悪くなるため望ましくない。

#### (実験例2)

拡散浸透処理によるCr、Fe、Alの合金化処理をする際に、イットリウム、セリウムのような希土類元素を拡散浸透処理材とあわせて微量混合しておくことにより、被覆拡散処理が可能である。最終的に作製した3次元網状構造多孔体中の

希土類元素の量は骨格表面から100μm内でわずか0.005~0.1重量%の拡散浸透量になるようにただけで処理しない多孔体に比べて十分な耐熱性をもつことが別の大気中酸化テスト(800℃×500時間)によりわかった。これ以上の添加効果は認められなかった。希土類元素のうち金属セリウム元素を拡散浸透処理した3次元網状構造多孔体を用いて実験例1と同じ条件で排気サイクル20回、再生100回までのテストを実施した。ただし、再生ガス温度は700℃で再生時間15分の他、800℃で10分の2種類で実施した。700℃での再生ガス温度でも800℃での再生温度でも十分に燃焼は完了しており、また100回の再生後でも、セルメットは外観上なんら劣化している状況は認められなかった。拡散浸透の条件は、通常のCr、Fe、Alの合金化をする際の条件とほぼ同じ条件であり、水素ガス雰囲気中でも、Arガスのような不活性雰囲気ガス中でも十分に拡散浸透処理できる。

ここでは、希土類元素のうち金属セリウム元素

の拡散浸透処理品について記したが、イットリウムを添加した場合でもあてはまり、十分に排気ガスや、再生ガス雰囲気に対再生を繰り返しおこなってもなんら外観的に劣化がみうけられることはなかった。他の希土類元素の添加でも同様な効果があったのは言うまでもない。

#### (実験例3)

ゾルーゲル法をもちいてニッケルクロム合金からなる3次元網状構造多孔体の骨格表面に3~20μmの耐熱セラミックスを被覆した構造体を作製した。メチルアルコールやブチルアルコールに金属ジルコニウムを混合し、ゾル化した金属アルコキシド液を用い、3次元網状構造多孔体を超音波洗浄による脱脂後、調整した液に浸漬処理後一定の引き上げ速度(3 ml/min)で引きあげし、被覆処理を行った。この処理を最終被覆、ゲル化後の厚みが3~20μmになるように浸漬回数を調整した。浸漬乾燥後、さらに、安定皮膜を形成するために、室温から徐々に昇温し、最終温度400℃、30分間で加熱硬化させた。皮膜形成させ

た3次元網状構造多孔体を用いて、実験例1と同じ条件で排気サイクル20回、再生100回までのテストを実施した。ただし、再生ガス温度は850℃で10分の再生時間とした。100回の再生後でも、構造体は外観上なら劣化している状況は認められなかった。

比較のために、皮膜厚さが3μm以下、あるいは20μm以上になるようにした構造体を作製した。3μm以下の厚さの皮膜では、850℃での再生では酸化の割合が増え、十分な耐熱性向上を付与することができないことがわかった。十分な被覆ができにくい3次元構造をしているためと思われ、不均一皮膜しか得られない。このため、均一な厚みの皮膜を得るためには3μm以上あればよいが、20μm以上だとかえって、乾燥、硬化時に皮膜の収縮により皮膜に亀裂が入りやすくなり、基材表面まで亀裂が達しているものがあり、好ましくない。再生時に、亀裂が広がり、基材の耐熱温度で再生温度条件を決める必要があり20μm以上の厚膜では耐熱性向上に寄与できないことになる。こ

こで得られた皮膜は酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) であり、線膨張係数が  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  と、ニッケルクロム合金の膨張係数と同じであるため、再生の繰り返しでも、膜ハガレがおこる等のことはなく、安定した皮膜性状を保持していた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の3次元網状構造多孔体は、ディーゼルエンジン車から排気される微粒子を捕捉するのに十分な能力があり、また、捕捉した微粒子を燃焼除去するのに必要な600～900℃での耐熱性が得られるためにディーゼルエンジン排気用微粒子トラップメディアとして利用すると効果的である。

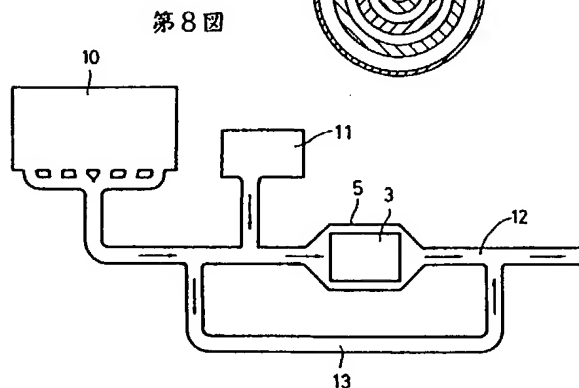
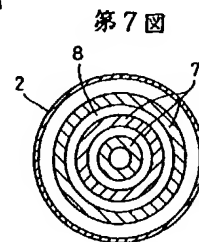
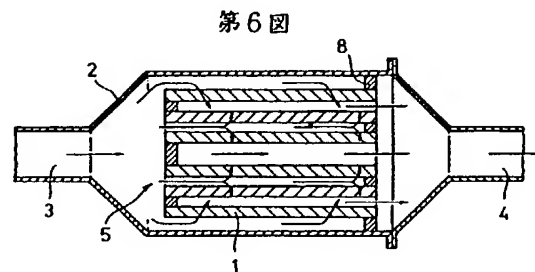
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は三次元網状構造多孔体の拡大図、第2図及び第3図、第4図及び第5図、第6図及び第7図はそれぞれトラップ装置の一例を示す縦断正面図及び縦断側面図、第8図はディーゼルエンジンの排気系にトラップ装置と再生ガス供給装置を設けた一例を示す概略図である。

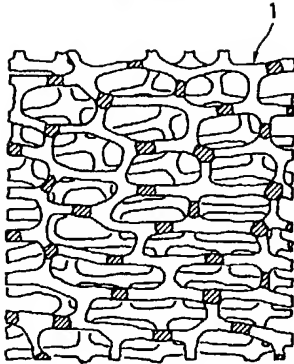
- 1……三次元網状構造多孔体、
- 2……トラップホルダー、
- 3……ガス流入口、      4……ガス流出口、
- 5……トラップ装置、    6……孔部、
- 7……筒体、              8……シール部材。

特許出願人      住友電気工業株式会社

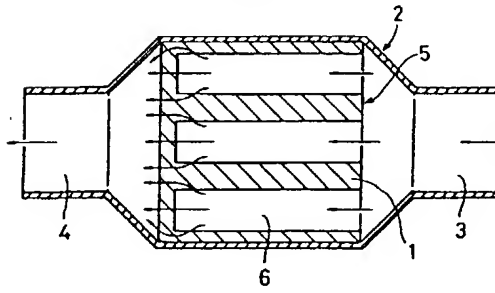
同 代理人      鎌   田   文   二



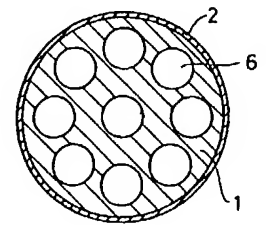
第1図



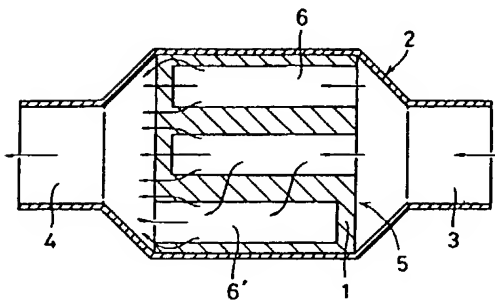
第2図



第3図



第4図



第5図

